© 2016 ARQUEOLOGÍA IBEROAMERICANA 29: 44–49. ISSN 1989–4104. http://laiesken.net/arqueologia/.

AVANCE DE INVESTIGACIÓN

ANÁLISE ARQUEOMÉTRICA DE PINTURAS RUPESTRES PRÉ-HISTÓRICAS DO SÍTIO TAMBORIL, BARRAS, PIAUÍ, BRASIL

Archaeometric Analysis of Prehistoric Rock Paintings from the Tamboril Site, Barras, Piauí, Brazil

Luis Carlos Duarte Cavalcante, Sônia Maria Campelo Magalhães, Ennyo Lurrik Sousa da Silva, Heralda Kelis Sousa Bezerra da Silva

Universidade Federal do Piauí, Brasil

Figura 1. Nicho do sítio Tamboril completamente decorado com pinturas rupestres, destacando-se a sobreposição de grafismos. Fotografia: Luis Carlos Duarte Cavalcante.

***RESUMO**. O sítio arqueológico Tamboril, localizado na área rural do município de Barras, estado do Piauí, Brasil, é um bloco arenítico que apresenta um nicho decorado com pinturas rupestres, principal-*

Recibido: 23-2-2016. Aceptado: 25-2-2016. Publicado: 3-3-2016.

Edited & Published by Pascual Izquierdo-Egea. The English text was proofread by Kirby Elizabeth Farah.

mente grafismos puros, motivos zoomórficos e carimbos de mãos humanas, pintados em diferentes tonalidades de vermelho. A conservação das pinturas é afetada por eflorescências salinas, resíduos decorrentes da atividade de insetos (como cupins e vespas) e impacto humano (visitação sem acompanhamento de guias e atividade agrícola nas proximidades). A análise arqueométrica de pigmentos dessas pinturas rupestres foi realizada no laboratório com fluorescência de raios X por dispersão de energia e espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe *em geometria de retroespalhamento de raios* γ *à temperatura ambiente. Os teores de Fe (como* Fe_2O_3*) encontrados nas pinturas variam de 2,953(1) massa% a 17,23(1) massa%. Os parâmetros hiperfinos Mössbauer revelaram que o pigmento vermelho-escuro das pinturas rupestres é composto de hematita (*αFe_2O_3*) e de um* Fe^{3+} *(super)paramagnético. Os teores de P (como* P_2O_5*) variam de 21,70(1) massa% a 25,92(1) massa% e foram atribuídos às eflorescências salinas e aos resíduos orgânicos de atividades de insetos que cobrem as inscrições pré-históricas.* ***PALAVRAS-CHAVE****: pinturas rupestres, espectroscopia Mössbauer, arqueometria, Tamboril, Barras.*

ABSTRACT*. The archaeological site known as Tamboril, located in the rural area of the municipality of Barras, Piauí State, Brazil, is a sandstone block that contains a niche decorated with rock paintings. These paintings are mainly composed of pure graphisms, zoomorphic motifs, and human handprints, painted in different tonalities of red. Their conservation has been affected by saline efflorescences, residues of insect activities (such as wasps and termites) and human impact (unguided visitors and nearby agricultural activity). The archaeometric analysis of pigments from these rock paintings was performed in the laboratory with energy dispersive X-ray fluorescence and room temperature* ^{57}Fe *Mössbauer spectroscopy in backscattering geometry of* γ*-rays. The contents of Fe (as* Fe_2O_3*) ranged from 2.953(1) mass% to 17.23(1) mass%. The hyperfine Mössbauer parameters revealed that the dark red pigment from the rock paintings is composed of hematite (*αFe_2O_3*) and a (super)paramagnetic* Fe^{3+}*. The contents of P (as* P_20_5*) ranged from 21.70(1) mass% to 25.92(1) mass% and were attributed to saline efflorescences and residues of insect activities that cover the prehistoric inscriptions.* ***KEY-WORDS****: Rock paintings, Mössbauer spectroscopy, Archaeometry, Tamboril, Barras.*

O SÍTIO ARQUEOLÓGICO TAMBORIL

Embora os sítios arqueológicos existentes no estado do Piauí, Nordeste do Brasil, tenham ganhado destaque apenas após as pesquisas sistemáticas desenvolvidas pela arqueóloga Niéde Guidon e sua equipe multidisciplinar (Pessis 2003; Guidon 2007; Martin 2008; Guidon, Pessis e Martin 2009), sítios contendo inscrições rupestres já eram mencionados em documentos desde o fim do século XVIII, nomeadamente na obra conhecida como *Lamentação Brazilica*, escrita pelo padre Francisco de Menezes, um religioso que percorreu diversos estados brasileiros, entre os anos de 1799 e 1806, reunindo as anotações de suas prospecções na obra citada (Araripe 1886, publicado em 1887). No território que atualmente corresponde ao estado do Piauí, na então *Provincia do Piauhi*, Menezes listou dezesseis locais com inscrições rupestres.

No município de Barras, o mais importante sítio de arte rupestre conhecido até o momento é o Tamboril, um magnífico bloco de arenito, no centro do qual:

> «[...] destaca-se uma intrigante, e relativamente profunda, abertura em forma de nicho, integralmente decorada com pinturas rupestres pré-históricas (Figura 1). [...] Tanto a parede do fundo da cavidade quanto as laterais estão ornadas com numerosas inscrições rupestres, pintadas em diferentes tonalidades de cor vermelha. As figuras desenhadas representam principalmente grafismos puros, com tendência à geometrização, ocorrendo também muitos carimbos de mãos [...]» (Magalhães, Silva e Cavalcante 2015: 5).

Neste artigo, divulgam-se os primeiros dados da análise arqueométrica das pinturas rupestres deste sítio arqueológico, investigadas preliminarmente com fluorescência de raios X por dispersão de energia (com foco na determinação da composição química elementar) e espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de retroespalhamento de raios γ (para detalhar as fases mineralógicas contendo ferro em sua constituição).

METODOLOGIA

Microamostras de fragmentos do suporte rochoso contendo tinta das pinturas rupestres foram coletadas (Figura 2) em fevereiro de 2014. A determinação da composição química elementar foi feita em
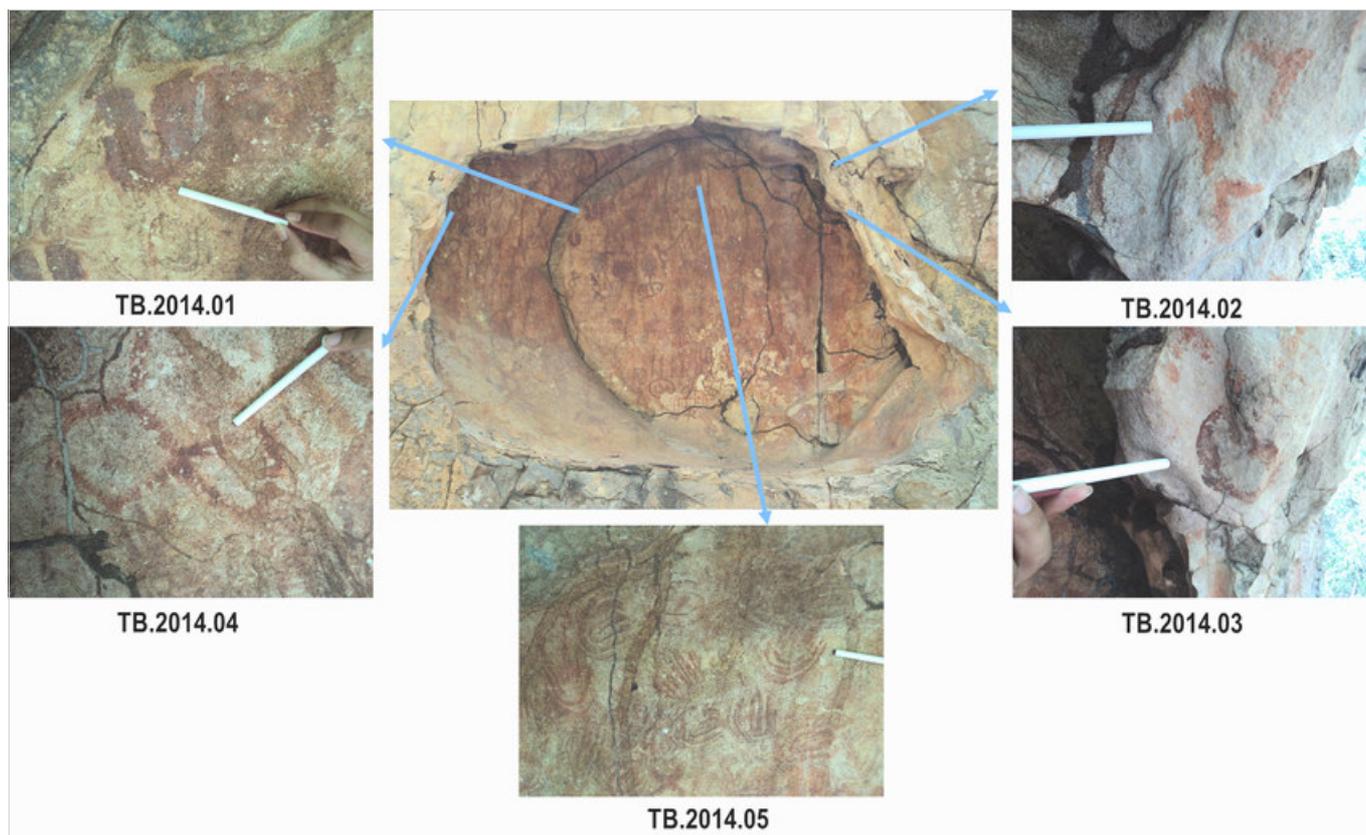
Figura 2. Indicação das áreas em que foram coletadas as amostras para a caracterização químico-mineralógica das tintas das pinturas rupestres e detalhes dos grafismos em que a coleta ocorreu. Fotografias: Luis Carlos Duarte Cavalcante.

um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia, *Shimadzu EDX-720*, sob vácuo de 40 Pa e colimador de 5 mm.

As medidas Mössbauer foram efetuadas usando um espectrômetro Mössbauer miniaturizado MIMOS II com aceleração constante de uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh e ~25 mCi de atividade. Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação ao αFe, padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. As medidas foram feitas à temperatura ambiente ~298 K. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo pelo método dos mínimos quadrados, com o uso do programa de computador *NORMOS™-90*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química elementar de quatro amostras de pinturas rupestres, obtida por fluorescência de raios X, está apresentada na Tabela 1, do que se pode inferir a ocorrência majoritária de minerais silicatados ricos em alumínio, enxofre, potássio, titânio e cálcio.

O teor de ferro nesses materiais pictóricos varia de 2,953(1) massa% (composição aqui expressa como Fe_2O_3) a 17,23(1) massa% nas amostras TB.2014.05 e TB.2014.03, respectivamente. É preciso considerar o fator de diluição por silicatos da própria matriz rochosa.

Os elevados teores de fósforo nas amostras, variando de 21,70(1) a 25,92(1) massa% (composição aqui expressa como P_2O_5), sugerem que este elemento químico muito provavelmente esteja compondo eflorescências salinas, já que um dos grandes problemas de conservação deste sítio arqueológico são as espessas camadas de depósitos salinos que recobrem as inscrições rupestres. Eflorescências salinas contendo fósforo na forma de newberita ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) e taranakita ($H_6K_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$) foram identificadas no sítio arqueológico Pedra do Castelo (Cavalcante, Fabris e Lage 2015), aspecto que reforça esta suposição. Parte desse fósforo virtualmente pode ser atribuída aos resíduos de ninhos de vespas e de galerias de cupins, que ainda restam sobre as pinturas pré-coloniais; e outra fração do teor desse elemento certamente é resultante dos produtos de limpeza utilizados por visitantes na lavagem do nicho contendo os grafismos pré-históricos, visando a remoção do excesso de ninhos de vespas, conforme reportaram Magalhães, Silva e Cavalcante (2015).

Tabela 1. Composição química elementar,* determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. * Incertezas fornecidas pelo equipamento, de uma única sondagem analítica de cada amostra.

	Teor de óxidos/massa%			
	TB.2014.01	TB.2014.03	TB.2014.04	TB.2014.05
SiO_2	40,74(7)	22,43(2)	37,9(1)	49,55(1)
Al_2O_3	22,75(9)	25,4(1)	21,2(2)	18,11(9)
P_2O_5	24,55(5)	25,92(1)	21,70(1)	22,98(5)
Fe_2O_3	5,818(9)	17,23(1)	5,34(1)	2,953(1)
SO_3	2,28(1)	1,77(2)	6,01(4)	2,73(2)
K_2O	1,242(7)	3,57(1)	2,71(2)	1,169(8)
TiO_2	1,165(8)	0,726(9)	1,67(1)	0,929(7)
CaO	1,276(6)	2,65(1)	3,17(2)	1,367(7)
BaO				0,08(1)
ZrO_2	0,120(1)	0,033(9)		0,086(1)
MnO	0,021(1)	0,064(7)	0,027(2)	0,019(1)
ZnO	0,012(1)	0,037(6)	0,020(1)	0,007(1)
CuO		0,007(2)	0,020(1)	
SrO	0,013(1)		0,017(1)	0,008(8)
GeO_2	0,007(1)			
Au_2O	0,006(1)			0,012(1)
V_2O_5		0,146(8)		
Cr_2O_3		0,017(6)	0,216(1)	

A análise mineralógica dos filmes de tinta das pinturas rupestres foi efetuada por espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe, nas amostras TB.2014.01 e TB.2014.03. Os espectros das duas amostras (Figura 3), obtidos a ~298 K, exibiram muita dispersão dos pontos experimentais, dificultando o ajuste numérico dos dados. O espectro da TB.2014.01 exibiu um sexto atribuído à hematita, com deslocamento isomérico (δ), relativo ao αFe, de 0,39(3) mm s^{-1}, deslocamento quadrupolar (ε) de –0,18(5) mm s^{-1}, campo magnético hiperfino (B_{hf}) de 49,7(1) tesla e área subespectral relativa (*AR*) de 51(7)%, além de um dupleto central característico de Fe^{3+}, com $\delta_{(\alpha Fe)}$ = 0,362(4) mm s^{-1}, desdobramento quadrupolar (Δ) de 0,66(3) mm s^{-1} e *AR* = 49(3)%. Embora o campo magnético hiperfino da hematita, neste caso, seja considerado relativamente baixo, quando comparado ao valor de 51,8 tesla, considerado padrão (Cornell e Schwertmann 2003), campos magnéticos hiperfinos dessa ordem têm sido encontrados nas medidas experimentais de pinturas rupestres ou de ocres pré-históricos de outros sítios arqueológicos, como da Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada (Lage *et al.* 2016), da Toca do Enoque (Cavalcante *et al.* 2011) e do Sitio Manantial Solis (Cavalcante 2012).

O espectro Mössbauer da amostra TB.2014.03, ao contrário, não evidenciou ordenamento magnético, exibindo apenas um dupleto central muito intenso, característico de Fe^{3+}, o que contrasta com o teor de Fe de 17,23(1) massa% (Tabela 1), para o qual era esperado um espectro com melhor resolução estatística. O mais provável é que nas duas amostras o dupleto de Fe^{3+}, ou pelo menos parte da área subespectral a ele atribuída, seja (super)paramagnético e, portanto, que esse Fe, ou uma fração dele, seja oriundo de hematita com pequeno tamanho de partícula, eventualmente por substituição isomórfica desse metal, na rede cristalina do óxido de ferro, por outros cátions, como o alumínio, por exem-
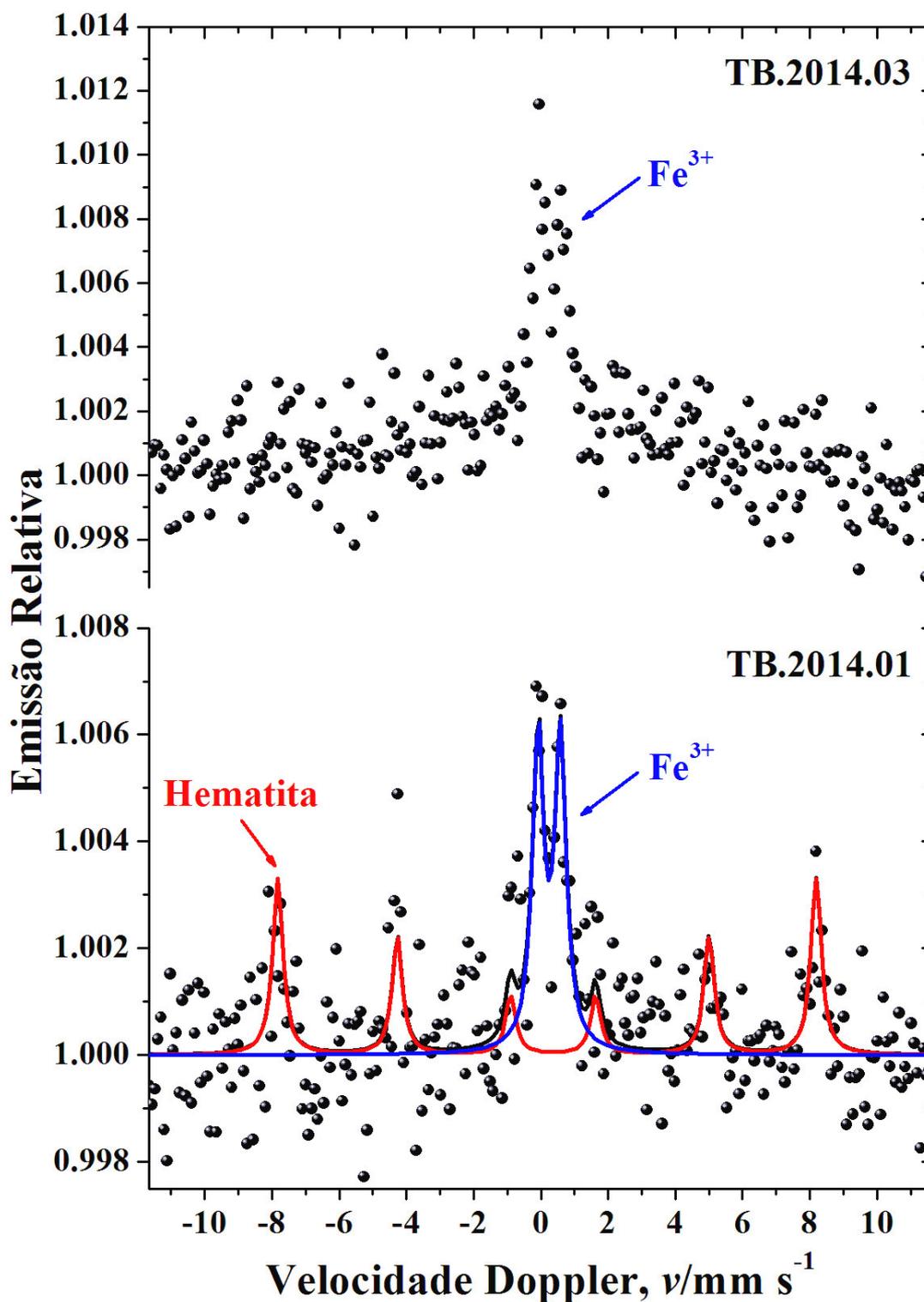
Figura 3. Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente, ~298 K.

plo (Cornell e Schwertmann 2003). O abaulamento na linha base do espectro Mössbauer da amostra TB.2014.03 é bastante sugestivo de relaxação (super)paramagnética, indicando que uma medida experimental efetuada em temperatura mais baixa, usando banho de nitrogênio ou de hélio, por exemplo, pode promover o ordenamento magnético.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização químico-mineralógica dos filmes de tinta das pinturas rupestres pré-históricas do sítio Tamboril foi realizada com as técnicas fluorescência de raios X e espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de retroespalhamento de raios γ, uma

geometria reconhecidamente voltada para medidas analíticas de superfície e, portanto, muito adequada para avaliar a composição mineralógica de tintas rupestres pré-coloniais. O baixo valor de campo magnético hiperfino da hematita da pintura vermelho-escura sugere que esse óxido de ferro esteja na forma de partículas de pequeno tamanho, um forte indício de que o pigmento base da tinta foi preparado por seleção do material mais fino, rico em hematita.

Sobre os autores

Luis Carlos Duarte Cavalcante é professor e pesquisador da Graduação e do Mestrado em Arqueologia da UFPI. É doutor em Ciências (Química), com tese em arqueometria, pela Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil; atualmente faz pós-doutorado na UFMG. E-mail: cavalcanteufpi@yahoo.com.br.

Sônia Maria Campelo Magalhães é professora e pesquisadora da Graduação e do Mestrado em Arqueologia da UFPI. É doutora em História pela Universidade Federal Fluminense, Brasil. E-mail: campelosonia2@hotmail.com.

Ennyo Lurrik Sousa da Silva é Bacharel em Arqueologia e aluno do Mestrado em Arqueologia pela UFPI, Brasil.

Heralda Kelis Sousa Bezerra da Silva é Bacharel em Arqueologia e aluna do Mestrado em Arqueologia pela UFPI, Brasil.

REFERÊNCIAS

Araripe, T. A. 1887. Cidades petrificadas e inscrições lapidares no Brazil. Memoria lida perante o Instituto Istorico e Geografico Brazileiro em sessão de 9 de dezembro de 1886. *Revista Trimensal do Instituto Historico e Geographico Brazileiro*, tomo L, parte primeira, pp. 213-294.

Cavalcante, L. C. D. 2012. *Caracterização arqueométrica de pinturas rupestres pré-históricas, pigmentos minerais naturais e eflorescências salinas de sítios arqueológicos*. Tese de Doutorado, Ciências (Química). Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais.

Cavalcante, L. C. D., J. D. Fabris, M. C. S. M. Lage. 2015. Eflorescências salinas do sítio de arte rupestre Pedra do Castelo, Piauí, Brasil. *Clio Arqueológica* 30/1: 120-142.

Cavalcante, L. C. D., M. F. Luz, N. Guidon, J. D. Fabris, J. D. Ardisson. 2011. Ochres from rituals of prehistoric human funerals at the Toca do Enoque site, Piauí, Brazil. *Hyperfine Interactions* 203/1-3: 39-45. < http://www.springerlink.com/content/2v32763063412x51/ >.

Cornell, R . M., U. Schwertmann. 2003. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Guidon, N. 2007. Parque Nacional Serra da Capivara: modelo de preservação do patrimônio arqueológico ameaçado. *Revista do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional* 33: 75-93.

Guidon, N., A. M. Pessis, G. Martin. 2009. Pesquisas arqueológicas na região do Parque Nacional Serra da Capivara e seu entorno (Piauí – 1998-2008). *Fumdhamentos* 8: 1-61.

Lage, M. C. S. M., L. C. D. Cavalcante, G. Klingelhöfer, J. D. Fabris. 2016. In-situ ^{57}Fe Mössbauer characterization of iron oxides in pigments of a rupestrian painting from the Serra da Capivara National Park, in Brazil, with the backscattering Mössbauer spectrometer MIMOS II. *Hyperfine Interactions* 237: 49. < http://link.springer.com/article/10.1007/s10751-016-1298-1 >.

Magalhães, S. M. C., E. L. S. Silva, L. C. D. Cavalcante. 2015. Pinturas rupestres do sítio Tamboril, Barras, Piauí, Brasil. *Arqueología Iberoamericana* 28: 3-8. < http://www.laiesken.net/arqueologia/archivo/2015/28/1 >.

Martin, G. 2008. *Pré-história do Nordeste do Brasil*. Recife: Ed. Universitária da UFPE.

Pessis, A. M. 2003. *Imagens da pré-história: Parque Nacional Serra da Capivara*. São Paulo: FUMDHAM/Petrobrás.